

SIN 091 710,892  
Group 1772  
648



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 673 762 A2**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **95101022.2**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **B32B 27/34, F16L 9/12**

(22) Anmeldetag: **26.01.95**

(30) Priorität: **24.03.94 DE 4410148**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**27.09.95 Patentblatt 95/39**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**CH DE ES FR GB IT LI NL SE**

(71) Anmelder: **HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT**

**D-45764 Marl (DE)**

(72) Erfinder: **Röber, Stefan, Dr.**  
**Broockkampsweg 2**  
**D-22453 Hamburg (DE)**  
Erfinder: **Jadamus, Hans, Dr.**  
**Hervester Strasse 8**  
**D-45768 Marl (DE)**  
Erfinder: **Ries, Hans, Dr.**  
**Begonienstrasse 9**  
**D-45772 Marl (DE)**

(54) **Mehrschichtiges Kunststoffrohr.**

(57) Es soll ein mehrschichtiges Kunststoffrohr aus Polyamid und Polyvinylidenfluorid mit kraftschlüssiger Schichtenhaftung und verbesserter Beständigkeit gegen chemische Agenzien wie beispielsweise methanolhaltigen Kraftstoffen zur Verfügung gestellt werden. Die typischen Gebrauchseigenschaften von Polyamid und Polyvinylidenfluorid sollen durch die zur Erzielung der Schichtenhaftung erforderlichen Maßnahmen nicht verschlechtert werden.

Dies wird erreicht durch Mehrschichtrohre, mindestens bestehend aus

I. einer Schicht auf Basis einer Formmasse aus Polyamid und

II. einer zu I benachbarten Schicht auf Basis einer Formmasse aus einer Mischung aus

a) 97,5 bis 50 Gew.-% Polyvinylidenfluorid

und

b) 2,5 bis 50 Gew.-% Acrylatcopolymer,

wobei die Schichten kraftschlüssig miteinander verbunden sind.

Mit Hilfe der Erfindung gelingt es, mehrschichtige Kunststoffrohre mit dem gewünschten verbesserten Eigenschaftsbild zu erhalten.

EP 0 673 762 A2

Gegenstand der Erfindung ist ein mehrschichtiges Kunststoffrohr.

Kunststoffrohre aus Polyamid sind bekannt und werden für vielseitige Anwendungszwecke eingesetzt. Um ihre Aufgabe zu erfüllen, müssen die Rohre u. a. inert gegen das in ihnen fließende Medium als auch beständig gegen hohe und tiefe Temperaturen sowie mechanische Belastungen sein.

5 Einschichtige Rohre sind nicht immer in der Lage, die notwendigen Anforderungen zu erfüllen. Beim Transport von z. B. aliphatischen oder aromatischen Lösemitteln, Kraftstoffen o. ä. zeigen sie erhebliche Nachteile, wie mangelhafte Sperrwirkung gegen das Medium, unerwünschte Dimensionsänderungen oder zu geringe mechanische Belastbarkeit.

Es wurde versucht, diese Nachteile durch mehrschichtige Rohre auszuräumen (DE-OSS 35 10 395; 37 10 15 251; 38 21 723; 40 01 125; 40 01 126). Die praktische Anwendung dieser Vorschläge hat jedoch gezeigt, daß zwar einzelne Nachteile vermieden werden können, daß aber das Gesamteigenschaftsbild immer noch nicht befriedigt.

15 In FR-PS 2 602 515 wird ein zweischichtiges Rohr mit einer Außenschicht aus Polyamid 11 und einer inneren Schicht aus weichgemachtem Polyvinylidenfluorid beschrieben. Untersuchungen haben jedoch gezeigt, daß die Sperrwirkung gegenüber dem durchfließenden Medium nicht befriedigt. Darüber hinaus liegt als wesentlicher Nachteil kein kraftschlüssiger Verbund vor.

Vor allem die Permeation von methanolhaltigen Kraftstoffen konnte durch die obengenannten Vorschläge nur unzureichend verringert werden.

Die Reduzierung der Permeation durch Verwendung neuartiger Zwischenschichten ist insbesondere deshalb von entscheidender Bedeutung, weil die zulässigen Emissionswerte durch gesetzliche Vorschriften immer weiter abgesenkt werden.

20 In der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung P 43 26 130.2 werden thermoplastische Mehrschichtverbunde aus PVDF und Polyamid offenbart. Um einen kraftschlüssigen Verbund der Schichten untereinander zu erzielen, enthält das PVDF geringe Mengen eines Polyglutarimids. Mehrschichtrohre werden in dieser Schrift jedoch nicht explizit beschrieben.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Polyamidrohr mit einer guten Sperrwirkung gegen das transportierte Medium, vor allem gegenüber methanolhaltigen Kraftstoffen, einer zufriedenstellenden Maßhaltigkeit, z. B. bei hohen und tiefen Temperaturen, sowie einer befriedigenden mechanischen Belastbarkeit zu entwickeln. Dabei sollte unbedingt ein kraftschlüssiger Verbund der Schichten untereinander vorliegen, 30 ohne daß eine Haftvermittlerschicht verwendet wird. Selbstverständlich sollte dieser kraftschlüssige Verbund auch bei längerer Einwirkung des transportierten Mediums erhalten bleiben.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein mehrschichtiges Kunststoffrohr mindestens bestehend aus

I. einer Schicht auf Basis einer Formmasse aus Polyamid, und

II. einer zur Schicht I benachbarten Schicht auf Basis einer Formmasse aus einer Mischung aus

35 a) 97,5 bis 50 Gew.-% Polyvinylidenfluorid und

b) 2,5 bis 50 Gew.-% eines Acrylatcopolymers,

wobei die Schichten miteinander kraftschlüssig verbunden sind.

Die Komponenten II a und II b werden bevorzugt im Gewichtsverhältnis 97,5 bis 80 : 2,5 bis 20 und besonders bevorzugt 96 bis 90 : 4 bis 10 eingesetzt.

40 Für die Komponente I kommen in erster Linie aliphatische Homo- und Copolyamide in Frage. Als Beispiel seien die 4.6-, 6.6-, 6.12-, 8.10-, 10.10-Polyamide o. ä. genannt. Bevorzugt werden 6-, 10.12-, 11-, 12- sowie 12.12-Polyamide. [Die Kennzeichnung der Polyamide entspricht internationaler Norm, wobei die erste(n) Ziffer(n) die C-Atomzahl des Ausgangsdiamins und die letzte(n) Ziffer(n) die C-Atomzahl der Dicarbonsäure angeben. Wird nur eine Zahl genannt, so bedeutet dies, daß von einer  $\alpha,\omega$ -Aminocarbonsäure bzw. von dem davon abgeleiteten Lactam ausgegangen worden ist - H. Domininghaus, **Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften**, Seite 272, VDI-Verlag (1976).]

45 Sofern Copolyamide verwendet werden, können diese z. B. Adipinsäure, Sebacinsäure, Korksäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure als Co-säure bzw. Bis(4-aminocyclohexyl)methan, Trimethylhexamethylendi-amin, Hexamethylendiamin o. ä. als Codiamin enthalten.

50 Die Herstellung dieser Polyamide ist bekannt (z. B.: D. B. Jacobs, J. Zimmermann, **Polymerization Processes**, S. 424 - 467; Interscience Publishers, New York (1977); DE-AS 21 52 194).

Ebenfalls geeignet als Polyamide sind gemischt aliphatische/aromatische Polykondensate wie sie z. B. in den US-PSS 2 071 250; 2 071 251, 2 130 523; 2 130 948; 2 241 322; 2 312 966; 2 512 606; 3 393 210 bzw. in Kirk-Othmer; **Encyclopedia of Chemical Technology**, 3. Aufl., Vol. 18, Wiley & Sons (1982), S. 328 und 435, beschrieben werden. Weitere als Polyamide geeignete Polykondensate sind Poly- 55 (etheresteramide) bzw. Poly(etheramide). Derartige Produkte werden z. B. in den DE-OSS 27 12 987, 25 23 991 und 30 06 961 b beschrieben.

Es können sowohl Polyamide mit Überwiegend Aminoendgruppen als auch solche mit Überwiegend Carbonsäure endgruppen eingesetzt werden. Bevorzugt sind Polyamide mit Überwiegend Aminoendgruppen.

Das Molekulargewicht (Zahlenmittel) der Polyamide liegt oberhalb von 4 000, vorzugsweise oberhalb von 10 000. Bevorzugt liegt hierbei die relative Viskosität ( $\eta_{rel}$ ) im Bereich von 1,65 bis 2,4.

- Die Polyamide können bis zu 40 Gew.-% andere Thermoplaste enthalten, sofern diese die erfindungsgemäßen Eigenschaften nicht stören. Insbesondere seien hier Polycarbonat [H. Schnell, **Chemistry and Physics of Polycarbonates**, Interscience Publishers, New York (1981)], Acrylnitril/Styrol/Butadien- [Houben-Weyl, **Methoden der organischen Chemie**, Bd. 14/1, Georg Thieme Verlag Stuttgart, S. 393 - 406; **Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie**, 4. Auflage, Bd. 19, Verlag Chemie Weinheim (1981), S. 279 - 284], Acrylnitril/Styrol/Acrylat- [Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 19, Verlag Chemie Weinheim (1981), S. 277 - 295], Acrylnitril/Styrol-Copolymerisate [Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 19, Verlag Chemie Weinheim (1981), S. 273 ff.] oder Polyphenylenether (DE-OSS 32 24 691 und 32 24 692, US-PSS 3 306 874, 3 306 875 u. 4 028 341) genannt.

- Sofern erforderlich, können die Polyamide schlagzäh eingestellt werden. Geeignete Modifier sind z. B. Ethylen/Propylen- oder Ethylen/Propylen/Dien-Copolymere (EP-A-0 295 076), Polypentenylene, Polyoctenylene oder statistische bzw. blockartig aufgebaute Copolymere aus alkenylaromatischen Verbindungen mit aliphatischen Olefinen oder Dienen (EP-A-0 261 748). Weiterhin können als schlagzähmachende Kautschuke Kern/Schale-Kautschuke mit einem zähelastischen Kern aus (Meth)Acrylat-, Butadien- oder Styrol/Butadien-Kautschuk mit Glastemperaturen  $T_g < -10^\circ \text{C}$  verwendet werden, wobei der Kern vernetzt sein kann. Die Schale kann aus Styrol und/oder Methylmethacrylat und/oder weiteren ungesättigten Monomeren aufgebaut sein (DE-OSS 21 44 528, 37 28 685). Der Anteil an schlagzähmachender Komponente ist so zu wählen, daß die gewünschten Eigenschaften nicht verschlechtert werden.

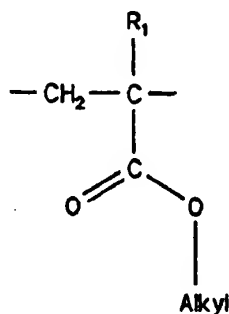
- Komponente II a enthält Polyvinylidenfluorid, welches bevorzugt weichmacherfrei eingesetzt wird. Herstellung und Struktur des Polymeren sind bekannt (Hans R. Kricheldorf, **Handbook of Polymer Synthesis**, Part A, Verlag Marcel Dekker Inc. New York - Basel - Hongkong, S. 191 f.; **Kunststoff-Handbuch**, 1. Auflage, Band XI, Carl Hanser Verlag München (1971), S. 403 ff.).

- Erfindungsgemäß können als Polyvinylidenfluorid auch Copolymere auf Basis von Vinylidenfluorid enthalten sein, die bis zu 40 Gew.-% andere Monomere aufweisen. Als solche zusätzlichen Monomere seien beispielhaft genannt: Trifluorethylen, Ethylen, Propen und Hexafluorpropen.

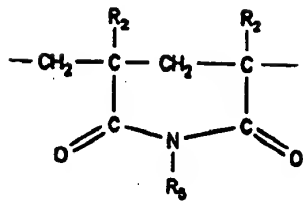
Das eingesetzte erfindungsgemäße Polyvinylidenfluorid weist in der Regel einen Melt Flow-Index von  $< 17 \text{ g/10 min}$ , vorzugsweise von 2 bis  $13 \text{ g/10 min}$  (DIN 53 735) auf.

Als Komponente II b der Schicht II werden Acrylatcopolymere eingesetzt, welche mindestens die nachstehenden Grundbausteine aufweisen:

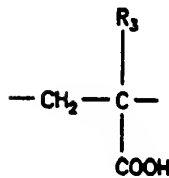
- i) 14 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise 35 bis 70 Gew.-%



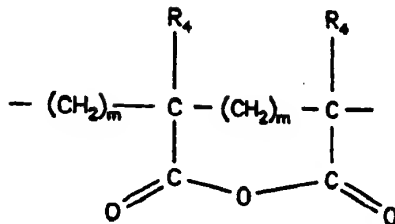
- ii) 0 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 75 Gew.-%



iii) 0 bis 15 Gew.-%



iiii) 7 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise  
8 bis 12 Gew.-%



In den genannten Formeln bedeuten

Alkyl = Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl  $\text{R}_1$  bis  $\text{R}_5$  = H oder  $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$  mit  $n = 1$  bis 6 sowie  $m = 0$  oder 1,

wobei die Reste  $\text{R}_1$  bis  $\text{R}_5$  gleich oder verschieden sein können. Bevorzugt sind solche Grundbausteine, in denen  $\text{R}_1$  bis  $\text{R}_5$  einen Methylrest bedeuten. Ebenso bedeutet Alkyl bevorzugt Methyl. Weiterhin hat  $m$  bevorzugt den Wert 1.

Die Acrylatcopolymere werden auf bekannte Weise durch Polymerisation der entsprechenden Monomeren hergestellt. Im Falle  $m = 0$  und  $\text{R}_4 = \text{H}$  leitet sich der Grundbaustein iii) beispielsweise von Maleinsäureanhydrid her, während im Falle  $m = 1$  der Grundbaustein iii) durch Verseifung zweier benachbarter Einheiten der Komponente i) und anschließenden Ringschluß entsteht.

In einer bevorzugten Ausführungsform liegt der Grundbaustein ii) zu 10 bis 75 Gew.-% und besonders bevorzugt zu 20 bis 40 Gew.-% vor. Derartige

Polymeren werden auch als Polyglutarimide bezeichnet. Es handelt sich hierbei um Polyalkylacrylsäureester, bei denen zwei benachbarte Carboxylatgruppen zu einem cyclischen Säureimid umgesetzt worden sind. Die Imidbildung wird bevorzugt mit Ammoniak bzw. primären Aminen, wie z. B. Methylamin, durchgeführt. Wegen der Anwesenheit von Wasser bei der Imidbildungsreaktion wird hierbei ein Teil der Grundbausteine i) zu den Grundbausteinen iii) und iii) verseift. Die Produkte sowie ihre Herstellung sind bekannt (Hans R. Kricheldorf, **Handbook of Polymer Synthesis**, Part A, Verlag Marcel Dekker Inc. New York - Basel - Hongkong, S. 223 f.; H. G. Elias, **Makromol. Chemie**, Hüthig und Wepf Verlag Basel - Heidelberg - New York; US-PSS 2 146 209, 4 246 374).

Die erfindungsgemäß eingesetzten Acrylatcopolymere weisen in der Regel einen Melt Flow-Index von < 30 g/10 min, vorzugsweise von 0,2 bis 15 g/10 min, auf.

Zur Erhöhung der Kälteschlagzähigkeit können die Acrylatcopolymere noch entsprechende Modifizier enthalten. Als Beispiel seien Kern/Schale-Polymere mit einem Polybutylacrylatkern und einer Schale aus Polymethylmethacrylat und/oder Polyglutarimid genannt. Außer den genannten Beispielen sind weitere Modifizier möglich.

5 Den Formmassen für die Schichten I und II können übliche Hilfs- und Zusatzstoffe wie z. B. Flammenschutzmittel, Stabilisatoren, Weichmacher, Verarbeitungshilfsmittel, Viskositätsverbesserer, Füllstoffe, hier insbesondere solche zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit, Pigmente o. ä. zugefügt werden. Die Menge der genannten Mittel ist so zu dosieren, daß die gewünschten Eigenschaften nicht ernsthaft

10 Die Herstellung der Formmasse für die Schicht gemäß II erfolgt nach den üblichen und bekannten Verfahren durch Schmelzemischen der Komponenten II a und II b in einem gut knetenden Mischaggregat, wie z. B. einem Doppelschneckenknetzer, bei Temperaturen, die sich nach den Schmelzpunkten der Komponente II a und II b richten, im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 200 und 300 °C.

Die Herstellung der Komponente II aus den Komponenten II a und II b kann auch direkt im 15 Aufbereitungsextruder erfolgen, in dem die Komponente II für die Herstellung des thermoplastischen Mehrschichtverbundes mit der Schicht 1 aufbereitet wird.

Die Forderung nach möglichst hoher Sperrwirkung gegenüber dem transportierten Medium läßt sich um so besser erfüllen, je kleiner der Gehalt an Komponente II b in der Formmasse für die Schicht II ist. Beispielsweise ist die Sperrwirkung gegen methanolhaltige Kraftstoffe von Mischungen aus 95 Gew.-% 20 Polyvinylidenfluoridpolymeren (Komponente II a) und 5 Gew.-% eines erfindungsgemäßen Acrylatcopolymeren (Komponente II b) nur unwesentlich schlechter als die Sperrwirkung von reinem Polyvinylidenfluorid.

Die mehrschichtigen Rohre können zusätzlich weitere Schichten aus Polyvinylidenfluoridpolymeren enthalten, die zur Schicht II, nicht aber zur Schicht I benachbart sind. Ebenso können die mehrschichtigen Rohre weitere Schichten aus Polyamid enthalten, die zur Schicht I oder zur Schicht II benachbart sind.

25 Insbesondere können die Rohre weitere Schichten I und/oder II enthalten, die elektrisch leitfähig eingestellt sind und einen Oberflächenwiderstand kleiner als  $10^9 \Omega$  aufweisen. Diese elektrisch leitfähig eingestellten Schichten werden bevorzugt innenliegend eingesetzt.

Eine weitere Ausführungsform besteht darin, daß die Schicht II selbst elektrisch leitfähig eingestellt ist.

Die Einstellung der elektrischen Leitfähigkeit erfolgt nach bekannten Methoden. Beispielsweise setzt 30 man bis zu etwa 15 Gew.-% von z. B. Leitfähigkeitsruß, Kohlenstoffasern o. ä. zu.

Die erfindungsgemäßen mehrschichtigen Rohre können auch derart aufgebaut sein, daß zusätzlich zu den Schichten I und II

a) mindestens eine Schicht auf Basis eines Polyolefins und

35 b) mindestens eine Schicht auf Basis eines üblichen Haftvermittlers für Verbunde zwischen Polyolefin und Polyamid enthalten ist,

wobei die Haftvermittlerschicht direkt zwischen der Schicht I und der Schicht auf Basis eines Polyolefins liegt.

Beispielhaft für Polyolefine seien Polyethylen und Polypropylen genannt. Grundsätzlich kann hiervon jeder handelsübliche Typ eingesetzt werden. So kommen beispielsweise infrage: lineares Polyethylen 40 hoher, mittlerer oder niedriger Dichte, LDPE, Ethylen- und Propylen-Copolymere mit kleineren Mengen (bis maximal circa 40 Gew.-%) an Comonomeren wie n-Butylacrylat, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid, Styrol, Vinylalkohol o. ä., isotaktisches oder ataktisches Homopolypropylen, Randomcopolymere von Propen mit Ethylen und/oder Buten-1, Ethylen-Propylen-Blockcopolymere und dergleichen mehr. Derartige Polyolefine können auch eine Schlagzähkomponente wie z. B. EPM- oder EPDM-Kautschuk oder SEBS enthalten.

45 Geeignete Haftvermittler für Verbunde zwischen Polyolefin und Polyamid sind bekannt. Sie bestehen aus einer Polyolefinbasis, die mit geeigneten reaktiven Gruppen modifiziert ist. Die reaktiven Gruppen können hierbei entweder durch Copolymerisation zusammen mit dem Olefin oder durch eine Pfropfreaktion eingebracht werden. Bei der Pfropfreaktion wird ein vorgebildetes Polyolefin auf bekannte Weise mit einem ungesättigten, funktionellen Monomeren und vorteilhafterweise einem Radikalspender bei erhöhter Temperatur 50 umgesetzt.

Als reaktive Gruppen geeignet sind z. B. Säureanhydridgruppen, Carbonsäuregruppen, Epoxidgruppen, Oxazolingu Gruppen oder Trialkoxysilangu Gruppen. Hiervon werden bevorzugt Säureanhydridgruppen verwendet. Besonders geeignet sind Haftvermittler mit mehr als 0,1 Gew.-% Anhydridgruppen.

55 Geeignete Haftvermittler sind erhältlich u. a. unter den Handelsnamen BYNEL (DuPont), PRIMACOR (Dow), POLYBOND (BP), OREVAC (Elf), HERCOPRIME (Hercules), EPOLENE (Eastman), HOSTAMONT (Höchst), EXXELOR (Exxon) und ADMER (Mitsui Petrochemical). Die Auswahl der Haftvermittler erfolgt nach den Kriterien, die dem Fachmann anhand der entsprechenden Produktbeschreibung bekannt sind. In den erfindungsgemäßen mehrschichtigen Rohren sind alle benachbarten Schichten kraftschlüssig miteinander

ander verbunden.

Die Tab II 1 zeigt einige Beispiele für Schichtenanordnungen von erfindungsgemäßen mehrschichtigen Kunststoffrohren.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden die Schichten so angeordnet und die Dicke der Schichten so gewählt, daß die Schichten gemäß II möglichst in der Mitte der mehrschichtigen Rohrwand liegen. Durch diese Maßnahme wird die Kälteschlagzähigkeit der mehrschichtigen Rohre verbessert.

Weiterhin ist bevorzugt, daß die Dicke der Schicht II so gewählt wird, daß sie 2 bis 40 % der Gesamtwandstärke und insbesondere 5 bis 30 % der Gesamtwandstärke ausmacht.

Die Fertigung der mehrschichtigen Kunststoffrohre kann beispielsweise durch Coextrusion erfolgen.

Die erfindungsgemäßen, mehrschichtigen Kunststoffrohre weisen in hervorragendem Maße eine gute Beständigkeit sowie Sperrwirkung gegen Diffusion gegenüber chemischen Agenzien, Lösemitteln und Kraftstoffen auf. Ferner sind die Schichten kraftschlüssig miteinander verbunden, so daß z. B. bei thermischer Ausdehnung, Biegen oder Thermoformen des mehrschichtigen Rohres kein Abscheren der verschiedenen Schichten voneinander auftritt. Diese gute Schichtenhaftung bleibt auch bei längerem Kontakt mit Kraftstoffen, insbesondere auch methanolhaltigen Kraftstoffen, erhalten.

20

25

30

35

40

45

50

55

**Tabelle 1: Schichtenanordnung von erfindungsgemäßen, mehrschichtigen Kunststoffrohren (Aufbau von außen nach innen)**

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

Schichtenanordnung Nr.	Ausführung
1	Schicht I Schicht II
2	Schicht I Schicht II (leitfähig)
3	Schicht I Schicht II Schicht I
4	Schicht I Schicht II Schicht I (leitfähig)
5	Schicht I Schicht II Schicht I Schicht II Schicht I
6	Schicht I Schicht II Schicht I Schicht II (leitfähig)

55

Tabelle 1 (Fortsetzung)

5	<b>Schichtenanordnung</b> <b>Nr.</b>	<b>Ausführung</b>
10	7	Schicht I Schicht II Schicht I Schicht II Schicht I (leitfähig)
15	8	Schicht I Schicht II Schicht aus Polyvinyliden- fluoridcopolymeren
20	9	Schicht I Schicht II Schicht aus Polyvinyliden- fluoridcopolymeren (leitfähig)
25	10	Schicht I Schicht I (anderer Polyamidtyp) Schicht II
30	11	Schicht II Schicht I
35	12	Schicht aus Polyolefin Schicht aus Haftvermittler Schicht I Schicht II
40		
45		
50		

Bevorzugt eingesetzt werden die erfindungsgemäßen Kunststoffrohre zum Transport (petro)chemischer  
 55 Stoffe bzw. im Kraftfahrtsektor zum Durchleiten von Brems-, Kühl- und Hydraulikflüssigkeiten sowie  
 Kraftstoff, insbesondere auch methanol- oder ethanhaltigem Kraftstoff. Eine weitere Verwendung der  
 mehrschichtigen Rohre besteht darin, daß aus ihnen Hohlkörper wie Tankbehälter oder Einfüllstutzen,  
 insbesondere für den Kraftfahrzeugsektor, hergestellt werden. Die Herstellung dieser Hohlkörper erfolgt



beispielsweise durch einen der Coextrusion nachgeschalteten Blasformprozeß.

Die genannten Parameter wurden mit Hilfe nachstehender Meßverfahren bestimmt.

Die **Bestimmung der Lösungsviskosität** (rel. Viskosität  $\eta_{rel}$ ) **der Polyamide** erfolgt unter Verwendung einer 0,5 gew.-%igen m-Kresol-Lösung bei 25 °C gemäß DIN 53 727/ISO 307.

5 Zur **Bestimmung der Aminoendgruppen** wird 1 g der Polyamide in 50 ml m-Kresol bei 25 °C gelöst. Die Lösung wird mit Perchlorsäure potentiometrisch titriert.

Zur **Bestimmung der Carboxylendgruppen** in den Polyamiden wird 1 g Polykondensat in 50 ml Benzylalkohol unter Stickstoffabdeckung bei 165 °C gelöst. Die Lösezeit beträgt maximal 20 min. Die Lösung wird mit einer Lösung von KOH in Ethylenglykol (0,05 mol KOH/l) gegen Phenolphthalein bis zum  
10 Farbumschlag titriert.

Die **Bestimmung des Melt Flow-Index der Acrylatcopolymere** erfolgt bei 230 °C und unter einer Belastung von 3,8 kg (DIN 53 735).

Die **Bestimmung des Melt Flow-Index der Polyvinylidenfluoride** erfolgt bei 230 °C und unter einer Belastung von 5 kg (DIN 53 735).

15 Die **Prüfung der mechanischen Trennbarkelt** an der Grenzfläche erfolgt mit einem Metallkeil (Schneidenwinkel: 5 Grad; Auflagegewicht: 2,5 kg), wobei versucht wird, die zu prüfende Materialgrenzschicht zu trennen. Erfolgt die Trennung an der Grenze zwischen den Komponenten, so ist die Haftung schlecht. Erfolgt die Trennung dagegen ganz oder teilweise innerhalb einer der beiden Komponenten, so liegt eine gute Anhaftung vor.

20 Die **Bestimmung der Diffusion** von Kraftstoffanteilen erfolgt an Rohren mit einem Kraftstoffgemisch (Kraftstoff M 15: 42,5 Vol.-% Isooctan, 42,5 Vol.-% Toluol und 15 Vol.-% Methanol) bei 60 °C. Die Proben mit der Länge von 500 mm werden mit dem Kraftstoffgemisch innenseitig durchspült. Die Bestimmung der Kraftstoffdiffusion erfolgt nach dem Aktivkohle-Adsorptionsverfahren. Die Diffusion wird als Masseverlust über die Zeit (Messung alle 24 h) ermittelt. Als Maß wird der pro Fläche registrierte  
25 Masseverlust angegeben, der gemessen wird, wenn sich der Diffusionsprozeß im Gleichgewicht befindet, d. h., wenn sich der pro 24 h ermittelte Masseverlust mit der Zeit nicht mehr ändert.

Mit Buchstaben gekennzeichnete Beispiele sind nicht erfindungsgemäß.

## Beispiele

30

### Komponente I

- PA 1: Polyamid 12 ( $\eta_{rel}$ : 2,1; Weichmachergehalt: 0; Aminoendgruppengehalt: 9 mmol/kg; Carboxylendgruppengehalt: 48 mmol/kg; VESTAMID® L 2140 - HÜLS AG)
- 35 PA 2: Polyamid 12 ( $\eta_{rel}$ : 2,1; Weichmachergehalt auf 100 Gew.-% Polyamid: 15 Gew.-% N-n-Butylbenzolsulfonamid; Aminoendgruppengehalt: 9 mmol/kg; Carboxylendgruppengehalt: 48 mmol/kg; VESTAMID® L 2124 - HÜLS AG)
- PA 3: Polyamid 12 ( $\eta_{rel}$ : 2,1; Weichmachergehalt auf 100 Gew.-% Polyamid: 15 Gew.-% N-n-Butylbenzolsulfonamid; Aminoendgruppengehalt: 50 mmol/kg; Carboxylendgruppengehalt: 8  
40 mmol/kg)
- PA 4: Polyamid 612 ( $\eta_{rel}$ : 1,9; Weichmachergehalt: 0; Aminoendgruppengehalt: 93 mmol/kg; Carboxylendgruppengehalt: 29 mmol/kg)
- PA 5: Formmasse, bestehend aus
  - a. 100 Gew.-% Polyamid 12 ( $\eta_{rel}$ : 2,1; Weichmachergehalt: 0; Aminoendgruppengehalt: 9  
45 mmol/kg; Carboxylendgruppengehalt: 48 mmol/kg)
  - und
  - b. 4 Gew.-% handelsüblichem Leitfähigkeitsruß (Ketjenblack® EC 300 - AKZO)

### Komponente II

50

- PVDF 1: Polyvinylidenfluorid (Melt Flow Index: 13 g/10 min, DYFLOR® LE - HÜLS AG).
- PVDF 2: Polyvinylidenfluorid (Melt Flow Index: 8,5 g/10 min, DYFLOR® EE - HÜLS AG).
- PVDF 3: Polyvinylidenfluorid bestehend aus
  - a) 100 Gew.-% Polyvinylidenfluorid (Melt Flow Index: 8,5 g/10 min, DYFLOR® EE -  
55 HÜLS AG)
  - und
  - b) 6 Gew.-% handelsüblichem Leitfähigkeitsruß (Ketjenblack® EC 300 - AKZO).

Die für die Komponente II b eingesetzten Polymeren sind aus den weiter oben mit I) bis iii) gekennzeichneten Bausteinen aufgebaut, wobei Alkyl und R<sub>1</sub> bis R<sub>5</sub> jeweils Methyl sowie m die Zahl 1 bedeuten.

5		P 1	P 2	P 3	P 4
	Gew.-% i)	100	14	11	57
	Gew.-% ii)	0	86	80	30
10	Gew.-% iii)	0	0	6	3
	Gew.-% iii)	0	0	3	10
	Melt-Flow-Index [g/10 min]	0,8	0,4	0,4	0,4

15 Z1: Mischung bestehend aus  
a) 50 Gew.-% PVDF 1  
und

b) 50 Gew.-% P1  
20 Z2: Mischung bestehend aus  
a) 50 Gew.-% PVDF 1  
und

b) 50 Gew.-% P2.  
25 Z3: Mischung bestehend aus  
a) 50 Gew.-% PVDF 1  
und

b) 50 Gew.-% P3.  
Z4: Mischung bestehend aus  
a) 50 Gew.-% PVDF 1  
und

30 b) 50 Gew.-% P4.

Z5: Mischung bestehend aus  
a) 90 Gew.-% PVDF 1  
und

35 b) 10 Gew.-% P4.  
Z6: Mischung bestehend aus  
a) 95 Gew.-% PVDF 2  
und

b) 5 Gew.-% P4.  
40 Z7: Mischung bestehend aus  
a) 90 Gew.-% PVDF 3  
und

b) 10 Gew.-% P4.

45 Die Herstellung der Mischungen erfolgte in einem Zweischnellenknetter bei einer Massetemperatur von 260 °C.

#### Herstellung der mehrschichtigen Rohre gemäß den Beispielen 1 bis 12 und Vergleichsbeispielen A bis G (siehe Tabelle)

50 Die Rohre wurden auf einer Laborextrusionsanlage mit einem Fünfschichtwerkzeug hergestellt (bei der Herstellung der Zwei-, Drei- und Vierschichtrohre bleiben die nicht benötigten Kanäle geschlossen). Die Zylindertemperaturen lagen bei 230 °C (PA 1, PA 2, PA 3); 250 °C (PVDF 1, PVDF 2, PVDF 3, Z 1 bis Z 7) und 280 °C (PA 4, PA 5).

55 Es wurden Rohre mit 8 mm Außendurchmesser und einer Gesamtwandstärke von 1 mm hergestellt.

Tabelle 2

Nicht erfindungsgemäße Versuche				
Versuch	Schichtaufbau von außen nach innen	Diffusion [g/(d m <sup>2</sup> )] bei 60 °C	An den Grenzflächen mechanisch trennbar	
			nach Lagerung bei 23 °C	nach Lagerung in Kraftstoff*)
A	PA 1 (1,0 mm) (Einschichtrohr)	600	***)	***)
B	PA 2 (1,0 mm) (Einschichtrohr)	410	***)	***)
C	PA 1 (0,9 mm) PVDF 1 (0,1 mm)	30	ja	ja
D	PA 2 (0,9 mm) Z 1 (0,1 mm)	**)	ja	ja
E	PA 2 (0,8 mm) Z 1 (0,1 mm) PVDF 1 (0,1 mm)	30	ja (PA 2 von Z 1)	ja (PA 2 von Z 1)
F	PA 3 (0,9 mm) Z 2 (0,1 mm)	**)	ja	ja
G	PA 4 (0,9 mm) Z 3 (0,1 mm)	**)	ja	ja

\*) Lagerung bei 23 °C während 20 Tagen in Normkraftstoff M 15 (42,5 Vol.-% Isooctan, 42,5 Vol.-% Toluol und 15 Vol.-% Methanol)

\*\*) Diffusion wurde nicht bestimmt.

\*\*\*)) Einschichtrohr; es gibt keine Grenzfläche.

Tabelle 3: Erfindungsgemäße Versuche

Versuch	Schichtaufbau von außen nach innen	Diffusion [g/(d m <sup>2</sup> )] bei 60 °C	An den Grenzflächen mechanisch trennbar	
			nach Lagerung bei 23 °C	nach Lagerung in Kraftstoff*)
1	PA 1 (0,8 mm) Z 5 (0,2 mm)	40	nein	nein
2	PA 1 (0,9 mm) Z 6 (0,1 mm)	60	nein	nein
3	PA 2 (0,8 mm) Z 6 (0,1 mm) PVDF 1 (0,1 mm)	< 30	nein	nein
4	PA 2 (0,8 mm) Z 6 (0,1 mm) PVDF 3 (0,05 mm)	50	nein	nein
5	PA 3 (0,9 mm) Z 7 (0,1 mm)	75	nein	nein
6	PA 4 (0,8 mm) Z 4 (0,1 mm) PVDF 2 (0,1 mm)	< 35	nein	nein
7	PA 2 (0,45 mm) Z 6 (0,1 mm) PA 2 (0,45 mm)	60	nein	nein

Tabelle 3: Erfindungsgemäße Versuche (Fortsetzung)

Versuch	Schichtaufbau von außen nach innen	Diffusion [g/(d m <sup>2</sup> )] bei 60 °C	An den Grenzflächen mechanisch trennbar	
			nach Lagerung bei 23 °C	nach Lagerung in Kraftstoff*)
8	PA 2 (0,45 mm) Z 6 (0,1 mm) PA 3 (0,4 mm) Z 7 (0,05 mm)	< 60	nein	nein
9	PA 1 (0,8 mm) Z 5 (0,1 mm) PA 5 (0,1 mm)	70	nein	nein
10	PA 2 (0,3 mm) Z 6 (0,05 mm) PA 2 (0,3 mm) Z 6 (0,05 mm) PA 2 (0,3 mm)	< 60	nein	nein
11	PA 1 (0,5 mm) Z 5 (0,05 mm) PA 1 (0,3 mm) Z 5 (0,05 mm) PA 5 (0,1 mm)	65	nein	nein
12	Z 6 (0,2 mm) PA 3 (0,8 mm)	60	nein	nein

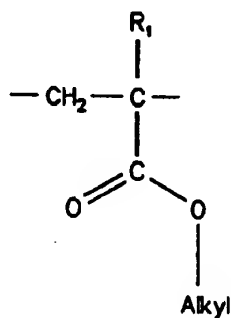
- \*) Lagerung bei 23 °C während 20 Tagen in Normkraftstoff M 15 (42,5 Vol.-% Isooctan, 42,5 Vol.-% Toluol und 15 Vol.-% Methanol)

5

# Patentansprüche

1. Mehrschichtiges Kunststoffrohr,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß es mindestens besteht aus
- I. einer Schicht auf Basis einer Formmasse aus Polyamid  
und
  - II. einer zu I benachbarten Schicht auf Basis einer Formmasse aus einer Mischung aus
    - a) 97,5 bis 50 Gew.-% Polyvinylidenfluorid  
und
    - b) 2,5 bis 50 Gew.-% Acrylatcopolymer,
 wobei die Schichten miteinander kraftschlüssig verbunden sind und das Acrylatcopolymer der Komponente II b mindestens die nachstehenden Grundbausteine aufweist:
    - i) 14 bis 85 Gew.-%

25

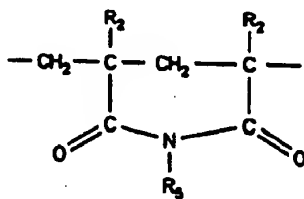


30

35

- ii) 0 bis 75 Gew.-%

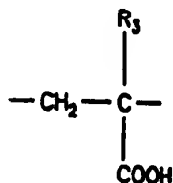
40



45

- iii) 0 bis 15 Gew.-%

50

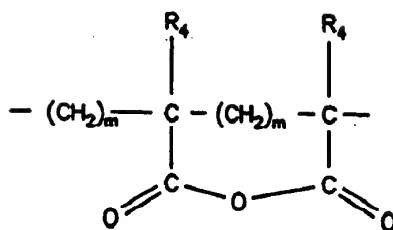


55

iii) 7 bis 20 Gew.-%

5

10



15

wobei  $m = 0$  oder  $1$ , Alkyl = Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl und  $\text{R}_1$  bis  $\text{R}_5 = \text{H}$  oder  $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$  mit  $n = 1$  bis  $6$  bedeuten und gleich oder verschieden sein können.

20

2. Mehrschichtiges Kunststoffrohr gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht II aus einer Formmasse aus einer Mischung aus
- a) 97,5 bis 80 Gew.-% Polyvinylidenfluorid
  - und
  - b) 2,5 bis 20 Gew.-% Acrylatcopolymer besteht.

25

3. Mehrschichtiges Kunststoffrohr gemäß den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht II aus einer Formmasse aus einer Mischung aus
- a) 96 bis 90 Gew.-% Polyvinylidenfluorid
  - und
  - b) 4 bis 10 Gew.-% Acrylatcopolymer besteht.

30

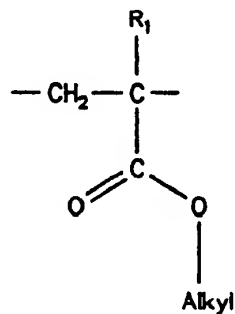
35

4. Mehrschichtiges Kunststoffrohr gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente II b nachstehende Grundbausteine aufweist:
- i) 35 bis 70 Gew.-%

40

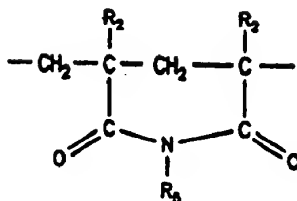
45

50

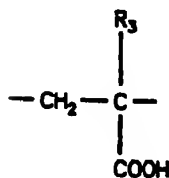


ii) 10 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-%

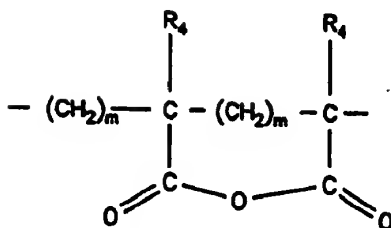
55



iii) 0 bis 15 Gew.-%



iiii) 8 bis 12 Gew.-%



wobei  $m = 0$  oder bevorzugt 1, Alkyl = Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl und  $\text{R}_1$  bis  $\text{R}_5 = \text{H}$  oder  $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$  mit  $n = 1$  bis 6 bedeuten und gleich oder verschieden sein können.

5. Mehrschichtiges Kunststoffrohr gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet,  
daß die Schicht gemäß I eine Formmasse auf Basis von Polyamid 12 darstellt.
6. Mehrschichtiges Kunststoffrohr gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet,  
daß Alkyl sowie  $\text{R}_1$  bis  $\text{R}_5$  eine Methylgruppe darstellen.
7. Mehrschichtiges Kunststoffrohr gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet,  
daß die Komponente II a ein Vinylidenfluoridcopolymeres enthält.
8. Mehrschichtiges Kunststoffrohr gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet,  
daß die Schicht I oder die Schicht II elektrisch leitfähig eingestellt ist und einen Oberflächenwiderstand kleiner als  $10^9 \Omega$  aufweist.
9. Mehrschichtiges Kunststoffrohr gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet,  
daß die Komponente II a ein Polyvinylidendifluorid mit einem Melt Flow-Index von kleiner als 17 g/10 min und b bevorzugt in Polyvinylidenfluorid mit einem Melt Flow-Index von 2 bis 13 g/10 min enthält.



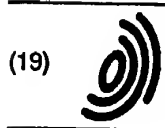
10. Mehrschichtiges Kunststoffrohr gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es mehr als eine Schicht I und/oder daß es mehr als eine Schicht II enthält.
- 5 11. Mehrschichtiges Kunststoffrohr gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es weitere Schichten aus Polyvinylidenfluorid enthält, die zur Schicht II, aber nicht zur Schicht I benachbart sind.
- 10 12. Mehrschichtiges Kunststoffrohr gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die weiteren Schichten aus Polyvinylidenfluorid elektrisch leitfähig eingestellt sind und einen Oberflächenwiderstand von kleiner als  $10^9 \Omega$  aufweisen.
- 15 13. Mehrschichtiges Kunststoffrohr gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die innenliegende Schicht elektrisch leitfähig eingestellt ist und einen Oberflächenwiderstand von kleiner als  $10^9 \Omega$  aufweist.
- 20 14. Mehrschichtiges Kunststoffrohr gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich zu den Schichten I und II
  - a. mindestens eine Schicht auf Basis eines Polyolefins und
  - 25 b. mindestens eine Schicht auf Basis eines üblichen Haftvermittlers für Verbunde zwischen Polyolefin und Polyamid enthält, so angeordnet, daß die Schicht auf Basis des Haftvermittlers (b) direkt zwischen der Schicht I und der Schicht auf Basis des Polyolefins (a) liegt.
- 30 15. Verwendung des mehrschichtigen Kunststoffrohres gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 für den Transport (petro)chemischer Stoffe.
16. Verwendung des mehrschichtigen Kunststoffrohres gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 auf dem Kraftfahrzeugsektor zum Durchleiten von Brems-, Kühl- und Hydraulikflüssigkeiten sowie Kraftstoff.
- 35 17. Verwendung des mehrschichtigen Kunststoffrohres gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 zur Herstellung von Hohlkörpern.
- 40 18. Verwendung des mehrschichtigen Kunststoffrohres gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 zur Herstellung von Einfüllstutzen oder Tankbehältern im Kraftfahrzeugsektor.

45

50

55

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 673 762 A3**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:  
22.04.1998 Patentblatt 1998/17

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **B32B 27/34**, F16L 9/12,  
B32B 7/10, F16L 11/04

(43) Veröffentlichungstag A2:  
27.09.1995 Patentblatt 1995/39

(21) Anmeldenummer: 95101022.2

(22) Anmeldetag: 26.01.1995

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
CH DE ES FR GB IT LI NL SE

(30) Priorität: 24.03.1994 DE 4410148

(71) Anmelder:  
HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT  
45764 Marl (DE)

(72) Erfinder:

- Röber, Stefan, Dr.  
D-22453 Hamburg (DE)
- Jadamus, Hans, Dr.  
D-45768 Marl (DE)
- Ries, Hans, Dr.  
D-45772 Marl (DE)

### (54) Mehrschichtiges Kunststoffrohr

(57) Es soll ein mehrschichtiges Kunststoffrohr aus Polyamid und Polyvinylidenfluorid mit kraftschlüssiger Schichtenhaftung und verbesserter Beständigkeit gegen chemische Agenzien wie beispielsweise methanolhaltigen Kraftstoffen zur Verfügung gestellt werden. Die typischen Gebrauchseigenschaften von Polyamid und Polyvinylidenfluorid sollen durch die zur Erzielung der Schichtenhaftung erforderlichen Maßnahmen nicht verschlechtert werden.

Dies wird erreicht durch Mehrschichtrohre, mindestens bestehend aus

I. einer Schicht auf Basis einer Formmasse aus Polyamid und

II. einer zu I benachbarten Schicht auf Basis einer Formmasse aus einer Mischung aus

a) 97,5 bis 50 Gew.-% Polyvinylidenfluorid

und

b) 2,5 bis 50 Gew.-% Acrylatcopolymer,

wobei die Schichten kraftschlüssig miteinander verbunden sind.

Mit Hilfe der Erfindung gelingt es, mehrschichtige Kunststoffrohre mit dem gewünschten verbesserten Eigenschaftsbild zu erhalten.

EP 0 673 762 A3



Eur päisch s  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 95 10 1022

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
E	EP 0 637 511 A (HÜLS AG) * das ganze Dokument *	1-11, 13, 15-17	832B27/34 F16L9/12 832B7/10 F16L11/04
P, X	WO 94 25524 A (ELF ATOCHEM S.A.)  * Seite 5, Zeile 37; Ansprüche 1,3,7,8; Beispiele 4,5; Tabellen 2,4 *	1-3, 5-7, 9-11, 15, 16	
Y	DATABASE WPI Week 9327 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 93-216246 XP002019459 & JP 05 138 820 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK) * Zusammenfassung *	1, 15	
Y	DATABASE WPI Week 9414 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 94-114850 XP002019460 & JP 06 064 098 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK) * Zusammenfassung *	1, 5, 7, 15, 16	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) F16L
Y	US 4 563 393 A (KITAGAWA ET AL.) * Spalte 1, Zeile 40-50 - Spalte 2, Zeile 50-66; Ansprüche 1,9,16-18 * * Spalte 3, Zeile 29 - Spalte 6, Zeile 39-66 * * Spalte 9, Zeile 28-45 - Spalte 10, Zeile 40-51; Beispiele 7, COMP.EX.3; Tabelle 4 *	1, 2, 6, 7	
P, Y	US 5 342 666 A (ELLISON ET AL.) * Spalte 4, Zeile 32-61 - Spalte 5, Zeile 4-45; Anspruch 1 *	1	
-/--			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 27. Februar 1998	Prüfer Derz, T
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument ..... &amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 95 10 1022

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
E	DE 195 04 616 A (DEUTSCHE TECALEMIT GMBH)  * Ansprüche 1,6-11,13 * ---	1,6,12, 13,15-17	
Y	DATABASE WPI Week 9010 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 90-073050 XP002019461 & JP 02 028 239 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK) * Zusammenfassung *	1	
A	DATABASE WPI Week 7827 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 78-48454a XP002019462 & JP 53 058 554 A (MITSUBISHI RAYON KK) * Zusammenfassung * -----	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
Recherchenort <b>DEN HAAG</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>27. Februar 1998</b>	Prüfer <b>Derz, T</b>
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument ..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

THIS PAGE BLANK (USPTO)